



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : H01M 4/48	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/02928 (43) Date de publication internationale: 22 janvier 1998 (22.01.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01261 (22) Date de dépôt international: 10 juillet 1997 (10.07.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/08752 12 juillet 1996 (12.07.96) FR (71) Déposant: SAFT [FR/FR]; 156, avenue de Metz, F-93230 Romainville (FR). (72) Inventeurs: BIENSAN, Philippe; 26, rue du Breuil, F-91360 Epinay sur Orge (FR). GALLET, Damien; 45, allée M. Huron, F-93390 Clichy sous Bois (FR). SIMON, Bernard; Tour Rodin, 64, rue de l'Egalité, F-92130 Issy les Moulineaux (FR). (74) Mandataires: HUMBERT, Marie-Anne etc.; Alcatel Alsthom Recherche DPI, 30, avenue Kléber, F-75016 Paris (FR).		(81) Etats désignés: CA, JP, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <div style="text-align: right; font-size: 1.5em;">6,071,645</div>
(54) Title: LITHIUM RECHARGEABLE ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL GENERATOR (54) Titre: ELECTRODE DE GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE RECHARGEABLE AU LITHIUM (57) Abstract <p>The invention discloses a lithium rechargeable positive electrode for electrochemical generator containing an electrochemically active material of general formula: $Li_x M_y A_m D_z O_t$ with: $0.8 \leq x \leq 1.2$; $0 < z \leq 0.3$; $1.8 \leq t \leq 4.2$; $(0.8 - m - z) \leq y \leq (2.2 - m - z)$; $0 < m \leq 0.3$ where M is at least one transition metal selected among nickel, cobalt, manganese and iron, A is an element selected between magnesium and calcium, and D, different from M, is at least one element selected among the elements of groups 4b to 5a of the periodic system.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention a pour objet une électrode positive de générateur électrochimique rechargeable au lithium contenant un matériau électrochimiquement actif de formule générale: $Li_x M_y A_m D_z O_t$ avec: $0.8 \leq x \leq 1.2$; $0 < z \leq 0.3$; $1.8 \leq t \leq 4.2$; $(0.8 - m - z) \leq y \leq (2.2 - m - z)$; $0 < m \leq 0.3$; où M est au moins un métal de transition choisi parmi le nickel, le cobalt, le manganèse et le fer, A est un élément choisi parmi le magnésium et le calcium, et D, différent de M, est au moins un élément choisi parmi les éléments des groupes 4b à 5a de la classification périodique.</p> <div style="text-align: center; font-size: 1.5em;"> Li, Co, Al, Mg, Ca </div>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Electrode de générateur électrochimique rechargeable au
lithium.

La présente invention concerne une électrode de
5 générateur électrochimique rechargeable au lithium, et plus
particulièrement le matériau électrochimiquement actif
qu'elle contient.

Les oxydes lithiés de métaux de transition de formule
générale $\text{Li}_x \text{M}_y \text{O}_z$ sont connus comme matériau actif
10 utilisable dans les générateurs au lithium, mais leurs
performances doivent encore être améliorées. Plus
particulièrement des efforts sont nécessaires pour améliorer
la stabilité de la capacité cyclée de ces matériaux tout en
conservant une capacité initiale élevée.

15 Pour stabiliser la capacité en cyclage de l'électrode,
le brevet américain US-4,668,595 propose d'utiliser un oxyde
alcalin d'un métal de transition contenant un des éléments
suivants: Al, In, ou Sn. Ces éléments abaissent la tension
de décharge, et par conséquent diminuent l'énergie initiale.

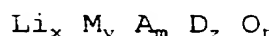
20 Dans un oxyde de nickel lithié, d'autres auteurs ont
envisagé de substituer partiellement au nickel un élément
comme Ti, V, Mn, Fe (EP-0 554 906) ou bien encore Co ou Cr
(EP-0 468 942 et EP-0 554 649). La capacité de ces matériaux
diminue rapidement au cours du cyclage.

25 La demande de brevet européen EP-0 630 064 propose un
oxyde lithié de formule générale $\text{Li}_x \text{A}_y \text{M}_z \text{J}_m \text{O}_p$ où A est Na
et/ou K, M est Ni, Co, et/ou Mn, et J est B, Si, Ge, P, V,
Zr, Sb, ou Ti.

Les améliorations obtenues avec ces matériaux ne
30 portent que sur un seul aspect de leurs performances au
détriment des autres.

La présente invention a pour but de proposer un matériau électrochimiquement actif possédant une capacité spécifique initiale élevée et stable au cours du cyclage, particulièrement à des températures supérieures à la
5 température ambiante.

L'objet de la présente invention est une électrode positive de générateur électrochimique rechargeable au lithium contenant un matériau électrochimiquement actif de
10 formule générale



avec: $0,8 \leq x \leq 1,2$ $0 < z \leq 0,3$ $1,8 \leq t \leq 4,2$

$(0,8 - m - z) \leq y \leq (2,2 - m - z)$ $0 < m \leq 0,3$

où M est au moins un métal de transition choisi parmi le
15 nickel, le cobalt, le manganèse et le fer, A est un élément choisi parmi le magnésium et le calcium, et D, différent de M, est au moins un élément choisi parmi les éléments des groupes 4b à 5a de la classification périodique.

Dans la formule Li désigne le lithium et O est
20 l'oxygène. D est au moins un élément choisi parmi les éléments des groupes 4b à 5a de la classification périodique; par élément des groupes 4b à 5a de la classification périodique (HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, 46ème Edition), on entend les éléments compris
25 entre Ti, Zr, etc..., et Sb, Bi.

De préférence D est au moins un métal choisi parmi le titane, le zirconium, le vanadium, le chrome, le molybdène, le cuivre, le zinc, le cadmium, l'aluminium, le gallium, et l'étain. Les éléments dopants D sont introduits en
30 substitution d'une partie du métal de transition M qui définit la structure du matériau.

De préférence encore M est un mélange de métaux de transition choisi parmi le nickel, le cobalt, le manganèse et le fer, et contenant majoritairement du nickel.

Selon un premier mode de réalisation, on a dans la
5 formule générale $0,90 \leq x \leq 1,05$.

Selon un deuxième mode de réalisation, on a dans la formule générale $(0,90 - m - z) \leq y \leq (1,05 - m - z)$.

Selon un troisième mode de réalisation, on a dans la formule générale $0 < z \leq 0,2$.

10 Selon un quatrième mode de réalisation, on a dans la formule générale $0 < m \leq 0,2$.

Selon un cinquième mode de réalisation, on a dans la formule générale $(m + z) \leq 0,2$.

La présente invention a aussi pour objet un procédé de
15 fabrication d'un matériau électrochimiquement actif destiné à être utilisé dans une électrode de générateur électrochimique rechargeable au lithium. Ce procédé comporte les étapes suivantes:

- on réalise un mélange comportant au moins un composé
20 du lithium d'une part et au moins un composé oxydé d'au moins un métal de transition M et d'un élément A choisi parmi le magnésium et le calcium d'autre part,

- on broie le mélange, puis on le traite thermiquement en atmosphère oxydante, par exemple sous air ou sous
25 oxygène.

De préférence, ledit composé du lithium est choisi parmi l'hydroxyde de lithium ou lithine LiOH (H_2O), le carbonate de lithium Li_2CO_3 , le nitrate de lithium LiNO_3 , l'oxyde de lithium Li_2O , et leurs mélanges.

30 De préférence ledit composé oxydé est choisi parmi un oxyde, un hydroxyde, un oxyhydroxyde et leurs mélanges.

Selon une variante, ledit composé oxydé comporte en outre au moins un élément D choisi parmi les éléments des groupes 4b à 5a de la classification périodique.

Selon une première forme d'exécution, ledit mélange
5 est environ équimolaire, c'est à dire que le nombre de moles de lithium (nLi), du métal de transition M (nM), de l'élément désigné par A (nA) et de l'élément désigné par D (nD) sont reliés par la relation:

$$\frac{n\text{Li}}{n\text{M}+n\text{A}+n\text{D}} \approx 1$$

10 Ce mélange conduit à une structure du type $\text{Li}_x \text{M} \text{A}_m \text{D}_z \text{C}_2$, dérivée par exemple de LiNiO_2 , LiCoO_2 , LiFeO_2 , LiMnO_2 , etc...

Selon une deuxième forme d'exécution, ledit mélange
15 est environ deux fois plus de moles de lithium que du composé oxydé, c'est à dire que le nombre de moles de lithium (nLi), du métal de transition M (nM), de l'élément désigné par A (nA) et de l'élément désigné par D (nD) sont reliés par la relation:

$$\frac{n\text{Li}}{n\text{M}+n\text{A}+n\text{D}} \approx 2$$

20 Ce mélange conduit à une structure du type $\text{Li}_x \text{M}_2 \text{A}_m \text{D}_z \text{O}_4$, dérivée par exemple de LiNi_2O_4 , LiCo_2O_4 , LiMn_2O_4 , etc...

De préférence ledit traitement thermique est effectué
25 à une température comprise entre 600°C et 750°C pendant une durée comprise entre 2 heures et 20 heures.

Après synthèse, le matériau peut être à nouveau broyé si nécessaire pour l'amener à la granulométrie souhaitée.

La présente invention a aussi pour objet un générateur électrochimique rechargeable au lithium comportant au moins
30 une électrode négative, au moins une électrode positive et un électrolyte. Ledit générateur comprend une électrode

positive selon l'invention et ladite électrode négative comprend une matière électrochimiquement active choisie parmi le lithium métallique, les alliages du lithium et un matériau capable d'insérer réversiblement des ions lithium dans sa structure, comme par exemple les carbones (graphite, carbone vitreux, coke) sous forme de poudre ou de fibres, ou les oxydes métalliques.

De préférence ledit électrolyte se compose d'un sel de lithium en solution dans un solvant non-aqueux. Ledit sel est choisi parmi le perchlorate de lithium LiClO_4 , l'hexafluoroarsénate de lithium LiAsF_6 , l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 , le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 , le trifluorométhanesulfonate de lithium LiCF_3SO_3 , le trifluorométhanesulfonimide de lithium $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI), ou le trifluorométhanesulfoneméthide de lithium $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM). Ledit solvant est constitué d'un mélange d'éthers et/ou d'esters. Les esters sont par exemple choisis parmi les carbonates linéaires et les carbonates cycliques de plus de 4 atomes de carbone, comme le carbonate de propylène (PC), d'éthylène (EC), de butylène, de diéthyle (DEC) ou de diméthyle (DMC).

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours des exemples suivants de réalisation donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif, et sur la figure unique qui montre l'évolution de la capacité spécifique C des matériaux en mAh/g en fonction du nombre de cycles N.

EXEMPLE 1

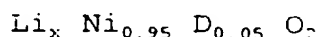
On prépare un matériau I de référence à partir d'un mélange équimolaire de lithine LiOH (H_2O) et d'oxyde de nickel NiO . Le mélange est broyé, puis traité thermiquement à 700°C sous air pendant 10 heures. Après synthèse, le matériau est à nouveau broyé pour l'amener à la granulométrie souhaitée.

EXEMPLE 2

On prépare un matériau II de référence à partir d'un mélange équimolaire de lithine LiOH (H₂O) et d'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂, préparé par exemple par précipitation d'une solution de nitrate de nickel en milieu basique. Le mélange est broyé, puis traité thermiquement à 750°C sous air pendant 5 heures. Après synthèse, le matériau est à nouveau broyé pour l'amener à la granulométrie souhaitée.

EXEMPLE 3

On prépare des matériaux selon l'art antérieur contenant 5% molaire d'un élément dopant et de formule générale:

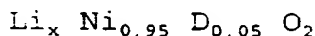


Ces matériaux sont fabriqués de la manière décrite dans l'exemple 2, à l'exception du fait qu'on mélange à la lithine le composé Ni_{0.95} D_{0.05} (OH)₂ qui est un hydroxyde mixte de nickel et d'un élément dopant préparé par précipitation d'une solution de nitrates de nickel et de l'élément dopant en milieu basique.

Les matériaux préparés IIIa à IIIg contiennent respectivement comme élément dopant D: Al, Sn, Ti, Mn, Fe, Cr, et Ge.

EXEMPLE 4

On prépare des matériaux de comparaison IVa à IVc contenant 5% molaire d'un élément dopant D choisi respectivement parmi Cd, Zn et Cu, et de formule générale:

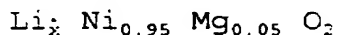


Ces matériaux sont fabriqués de la manière décrite dans l'exemple 2, à l'exception du fait qu'on mélange à la lithine le composé Ni_{0.95} D_{0.05} (OH)₂ qui est un hydroxyde

mixte de nickel et d'un élément dopant préparé par précipitation d'une solution de nitrates de nickel et de l'élément dopant en milieu basique.

EXEMPLE 5

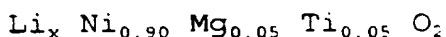
- 5 On prépare un matériau V contenant 5% molaire de magnésium, et de formule générale:



Ce matériau est fabriqué de la manière décrite dans
10 l'exemple 2, à l'exception du fait qu'on mélange à la lithine le composé $\text{Ni}_{0,95} \text{Mg}_{0,05} (\text{OH})_2$ qui est un hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ substitué par 5% molaire de magnésium Mg, obtenu par précipitation d'une solution de nitrates de nickel et de magnésium en milieu basique.

15 EXEMPLE 6

On prépare un matériau VI selon la présente invention contenant 5% molaire de magnésium et 5% molaire de titane, et de formule générale:

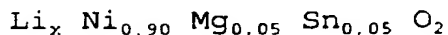


20

Ce matériau est fabriqué de la manière décrite dans l'exemple 2, à l'exception du fait qu'on mélange à la lithine le composé $\text{Ni}_{0,90} \text{Mg}_{0,05} \text{Ti}_{0,05} (\text{OH})_2$ qui est un hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ substitué par 5% molaire de
25 magnésium Mg et 5% molaire de titane Ti obtenu par précipitation d'une solution de nitrates de nickel et de magnésium, et d'un composé oxydé du titane en milieu basique.

EXEMPLE 7

- 30 On prépare un matériau VII selon la présente invention contenant 5% molaire de magnésium et 5% molaire d'étain, et de formule générale:



Ce matériau est fabriqué de la manière décrite dans l'exemple 2, à l'exception du fait qu'on mélange à la lithine le composé $\text{Ni}_{0,90} \text{Mg}_{0,05} \text{Ti}_{0,05} (\text{OH})_2$ qui est un hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ substitué par 5% molaire de magnésium Mg et 5% molaire d'étain Sn obtenu par précipitation d'une solution de nitrates de nickel et de magnésium, et d'un composé oxydé de l'étain en milieu basique.

EXEMPLE 8

On étudie l'effet des dopants sur la capacité spécifique des matériaux. Pour cela, on réalise des électrodes contenant respectivement les matériaux préparés précédemment, du carbone pulvérulent et un liant polymère qui assure la tenue mécanique de l'électrode.

Les électrodes sont placées chacune dans un générateur de format "bouton". L'électrolyte est un mélange de carbonate de propylène, de carbonate d'éthylène et de carbonate de diméthyle PC/EC/DMC dans les proportions volumiques 1/1/3, et contenant de l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 à la concentration 1M. La contre-électrode est en lithium métallique.

Un premier cycle est effectué entre 3 Volts et 4,1 Volts avec un courant spécifique de 7mA/g, à température ambiante (25°C). On mesure la capacité chargée C_c lors de la première charge et la capacité C_d déchargée réversiblement à la première décharge. On calcule le rapport R selon la formule:

$$R (\%) = \frac{C_c}{C_d} \times 100$$

pour déterminer le rendement R. Les résultats sont donnés dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

	Ref.	A	D	Cc mAh/g	Cd	R %
.5	I	-	-	180	145	81
	II	-	-	183	159	87
10	IIIa	-	Al	169	122	72
	IIIb	-	Sn	174	154	89
	IIIc	-	Ti	184	166	90
	IIId	-	Mn	174	133	76
	IIIe	-	Fe	170	128	75
	IIIf	-	Cr	166	122	73
15	IIIg	-	Ge	158	105	66
	IVa	-	Cd	179	153	85
	IVb	-	Zn	181	152	84
20	V	Mg	-	180	152	84
	VI	Mg	Ti	178	166	93
	VII	Mg	Sn	180	154	86

25 Les matériaux de référence I et II préparés par des
procédés différents conduisent à des résultats comparables
et du même niveau que les meilleurs matériaux de ce type
décrit dans la littérature. La capacité cyclable
réversiblement représente plus de 80% de la capacité de
30 première charge.

Les matériaux de l'art antérieur ont au premier cycle une capacité cyclable réversiblement qui est inférieure à celle des matériaux de référence (145mAh/g), à l'exception des matériaux IIIb et IIIc: 154mAh/g et 166mAh/g.

5 Parmi les matériaux IIIa à IIIg de l'art antérieur, seuls les matériaux IIIb et IIIc ont un rendement supérieur à 80%.

Les matériaux IVa, IVb et V donnent des résultats au moins égaux à ceux des matériaux de référence.

10 Les matériaux VI et VII selon l'invention ont un rendement supérieur à 80%.

EXEMPLE 9

On étudie l'effet des dopants sur la stabilité de la capacité des matériaux en cyclage. Pour cela, on réalise des électrodes de la manière décrite dans l'exemple 8. Les électrodes sont placées chacune dans un générateur de format "bouton" comme décrit dans l'exemple 8. Le faible serrage de l'électrode dans ces générateurs rend ce test particulièrement sélectif en accélérant la manifestation d'une baisse de performance au fur et à mesure du cyclage.

20 Le cyclage est effectué dans des conditions analogues à celles données dans l'exemple 8, à l'exception du fait qu'il est réalisé à une température de 60°C afin d'en accélérer le vieillissement. On mesure la capacité déchargée C1 au premier cycle et la capacité déchargée C25 après 25 cycles. On calcule alors la perte de capacité P selon la formule:

$$P (\%) = \frac{C1 - C25}{C1} \times 100$$

Les résultats sont donnés dans le tableau II ci-dessous.

TABLEAU II

	Ref.	A	D	C1 mAh/g	C25	P %	Ref. fig.
5	I	-	-	155	100	35	-
	II	-	-	150	105	30	1
	IIIIb	-	Sn	163	127	22	-
10	IIIIc	-	Ti	165	125	24	2
	IVa	-	Cd	169	131	22	3
	IVb	-	Zn	162	107	34	4
	IVc	-	Cu	172	133	23	5
15	V	Mg	-	165	148	10	-
	VI	Mg	Ti	165	156	5	6
	VII	Mg	Sn	165	157	5	-
20							

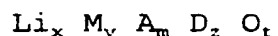
On observe que l'ajout d'un dopant, comme Sn, Ti, Cd, Cu, abaisse la perte de capacité à des valeurs comprises entre 10% et 25% par rapport aux matériaux de référence I et II non dopés pour lesquels les pertes de capacité sont de l'ordre de 30-35%.

Les matériaux VI et VII selon l'invention présentent des pertes de capacité de l'ordre de 5%.

REVENDICATIONS

1./ Electrode positive de générateur électrochimique rechargeable au lithium contenant un matériau électrochimiquement actif de formule générale

5



avec: $0,8 \leq x \leq 1,2$ $0 < z \leq 0,3$ $1,8 \leq t \leq 4,2$
 $(0,8 - m - z) \leq y \leq (2,2 - m - z)$ $0 < m \leq 0,3$

où M est au moins un métal de transition choisi parmi le nickel, le cobalt, le manganèse et le fer, A est un élément
 10 choisi parmi le magnésium et le calcium, et D, différent de M, est au moins un élément choisi parmi les éléments des groupes 4b à 5a de la classification périodique.

2./ Electrode selon la revendication 1, dans laquelle D est au moins un métal choisi parmi le titane, le zirconium, le
 15 vanadium, le chrome, le molybdène, le cuivre, le zinc, le cadmium, l'aluminium, le gallium, et l'étain.

3./ Electrode selon l'une des revendications 1 et 2, dans laquelle M est un mélange de métaux de transition choisi parmi le nickel, le cobalt, le manganèse et le fer, et
 20 contenant majoritairement du nickel.

4./ Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle $0,90 \leq x \leq 1,05$.

5./ Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle $(0,90 - m - z) \leq y \leq (1,05 - m - z)$.

25 6./ Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle $0 < z \leq 0,2$.

7./ Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle $0 < m \leq 0,2$.

8./ Electrode selon l'une des revendications précédentes,
 30 dans laquelle $(m + z) \leq 0,2$.

9./ Procédé de fabrication d'une électrode selon l'une des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes d'élaboration dudit matériau:

- on réalise un mélange comportant au moins un composé
5 du lithium d'une part, et au moins un composé oxydé d'au moins un métal de transition et d'un élément choisi parmi le magnésium et le calcium d'autre part,

- on broie le mélange, puis on le traite thermiquement en atmosphère oxydante.

10 10./ Procédé selon la revendication 9, dans lequel ledit composé du lithium est choisi parmi l'hydroxyde de lithium, le carbonate de lithium, le nitrate de lithium, l'oxyde de lithium, et leurs mélanges.

11./ Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, dans
15 lequel ledit composé oxydé est choisi parmi un oxyde, un hydroxyde, un oxyhydroxyde et leurs mélanges.

12./ Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, dans lequel ledit composé oxydé comporte en outre au moins un élément choisi parmi les éléments des groupes 4b à 5a de la
20 classification périodique.

13./ Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, dans lequel ledit mélange est environ équimolaire.

14./ Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, dans lequel ledit mélange est contient environ deux fois plus de
25 moles de lithium que du composé oxydé.

15./ Procédé selon l'une des revendications 9 à 14, dans lequel ledit traitement thermique est effectué à une température comprise entre 600°C et 750°C pendant une durée comprise entre 2 heures et 20 heures.

16./ Générateur électrochimique rechargeable au lithium comportant au moins une électrode négative, au moins une électrode positive selon l'une des revendications 1 à 8 et un électrolyte, dans lequel ladite électrode négative
5 comprend une matière électrochimiquement active choisie parmi le lithium métallique, les alliages du lithium et un matériau capable d'insérer réversiblement des ions lithium dans sa structure.

17./ Générateur selon la revendication 16, dans lequel ledit
10 électrolyte se compose d'un sel de lithium en solution dans un solvant non-aqueux, ledit sel étant choisi parmi le perchlorate de lithium, l'hexafluoroarsénate de lithium, l'hexafluorophosphate de lithium, le tétrafluoroborate de lithium, le trifluorométhanesulfonate de lithium, le
15 trifluorométhanesulfonimide de lithium, ou le trifluorométhanesulfoneméthide de lithium, et ledit solvant étant constitué d'un mélange d'éthers et/ou d'esters.

1 / 1

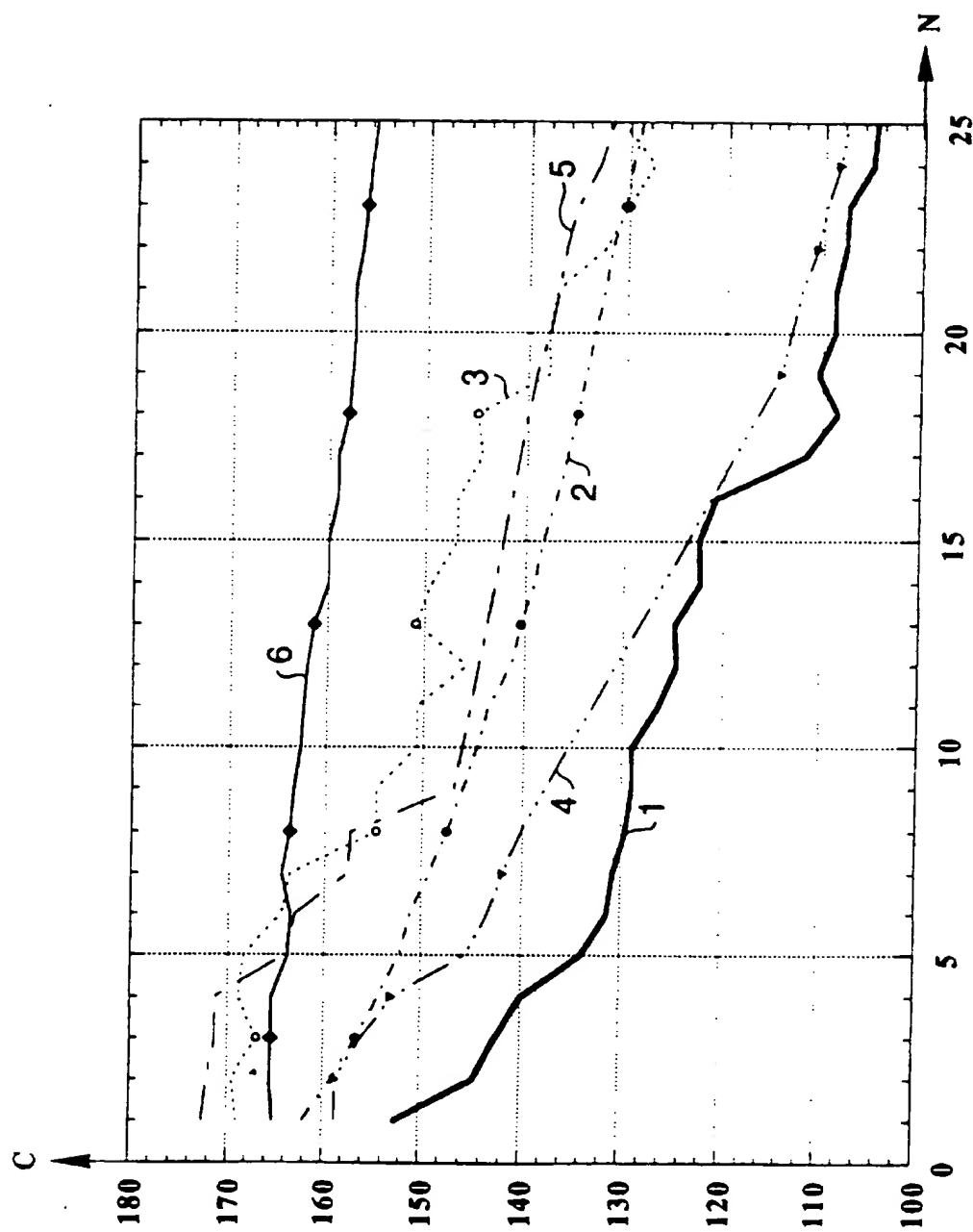


FIG-1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/01261

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01M4/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 270 195 A (TECHNOLOGY FINANCE CORP) 2 March 1994 see claims 1-16 ---	1-17
A	WO 94 29915 A (VALENCE TECHNOLOGY INC ;KOKSBANG RENE (US)) 22 December 1994 see claims 1-14 ---	1-17
A	EP 0 651 450 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 3 May 1995 see claims 1-20 ---	1-17
A	EP 0 712 172 A (TORAY INDUSTRIES) 15 May 1996 see claims 1-21 ---	1-17
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 October 1997

Date of mailing of the international search report

31.10.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Battistig, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/01261

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 581 290 A (TOSOH CORP) 2 February 1994 see claims 1-16 ---	1-17
P,X	EP 0 744 780 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 27 November 1996 see claims 1-7; examples 1-9 -----	1,9,16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr. Nat. Application No

PCT/FR 97/01261

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2270195 A	02-03-94	CA 2104759 A	01-03-94
		DE 4328755 A	10-03-94
		FR 2695512 A	11-03-94
		IL 106787 A	15-04-97
		JP 6187993 A	08-07-94
		US 5316877 A	31-05-94
		ZA 9306168 A	22-03-94

WO 9429915 A	22-12-94	US 5506077 A	09-04-96
		AU 7106194 A	03-01-95

EP 0651450 A	03-05-95	JP 7122274 A	12-05-95
		JP 7220721 A	18-08-95
		JP 7235293 A	05-09-95
		JP 7249409 A	26-09-95
		CA 2134052 A	23-04-95
		US 5618640 A	08-04-97
		JP 7288123 A	31-10-95

EP 0712172 A	15-05-96	CA 2162456 A	10-05-96
		CN 1139299 A	01-01-97
		JP 9017430 A	17-01-97

EP 0581290 A	02-02-94	JP 6227820 A	16-08-94
		US 5672329 A	30-09-97

EP 0744780 A	27-11-96	JP 9092285 A	04-04-97
		US 5631105 A	20-05-97

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. internationale No
PCT/FR 97/01261

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 H01M4/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 2 270 195 A (TECHNOLOGY FINANCE CORP) 2 mars 1994 voir revendications 1-16 ---	1-17
A	WO 94 29915 A (VALENCE TECHNOLOGY INC ;KOKSBANG RENE (US)) 22 décembre 1994 voir revendications 1-14 ---	1-17
A	EP 0 651 450 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 3 mai 1995 voir revendications 1-20 ---	1-17
A	EP 0 712 172 A (TORAY INDUSTRIES) 15 mai 1996 voir revendications 1-21 ---	1-17
A	EP 0 581 290 A (TOSOH CORP) 2 février 1994 voir revendications 1-16 ---	1-17
-/-		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 octobre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31.10.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, T.x. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Battistig, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. internationale No
PCT/FR 97/01261

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	EP 0 744 780 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 27 novembre 1996 voir revendications 1-7; exemples 1-9 -----	1,9,16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema. internationale No

PCT/FR 97/01261

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2270195 A	02-03-94	CA 2104759 A	01-03-94
		DE 4328755 A	10-03-94
		FR 2695512 A	11-03-94
		IL 106787 A	15-04-97
		JP 6187993 A	08-07-94
		US 5316877 A	31-05-94
		ZA 9306168 A	22-03-94

WO 9429915 A	22-12-94	US 5506077 A	09-04-96
		AU 7106194 A	03-01-95

EP 0651450 A	03-05-95	JP 7122274 A	12-05-95
		JP 7220721 A	18-08-95
		JP 7235293 A	05-09-95
		JP 7249409 A	26-09-95
		CA 2134052 A	23-04-95
		US 5618640 A	08-04-97
		JP 7288123 A	31-10-95

EP 0712172 A	15-05-96	CA 2162456 A	10-05-96
		CN 1139299 A	01-01-97
		JP 9017430 A	17-01-97

EP 0581290 A	02-02-94	JP 6227820 A	16-08-94
		US 5672329 A	30-09-97

EP 0744780 A	27-11-96	JP 9092285 A	04-04-97
		US 5631105 A	20-05-97

1/1

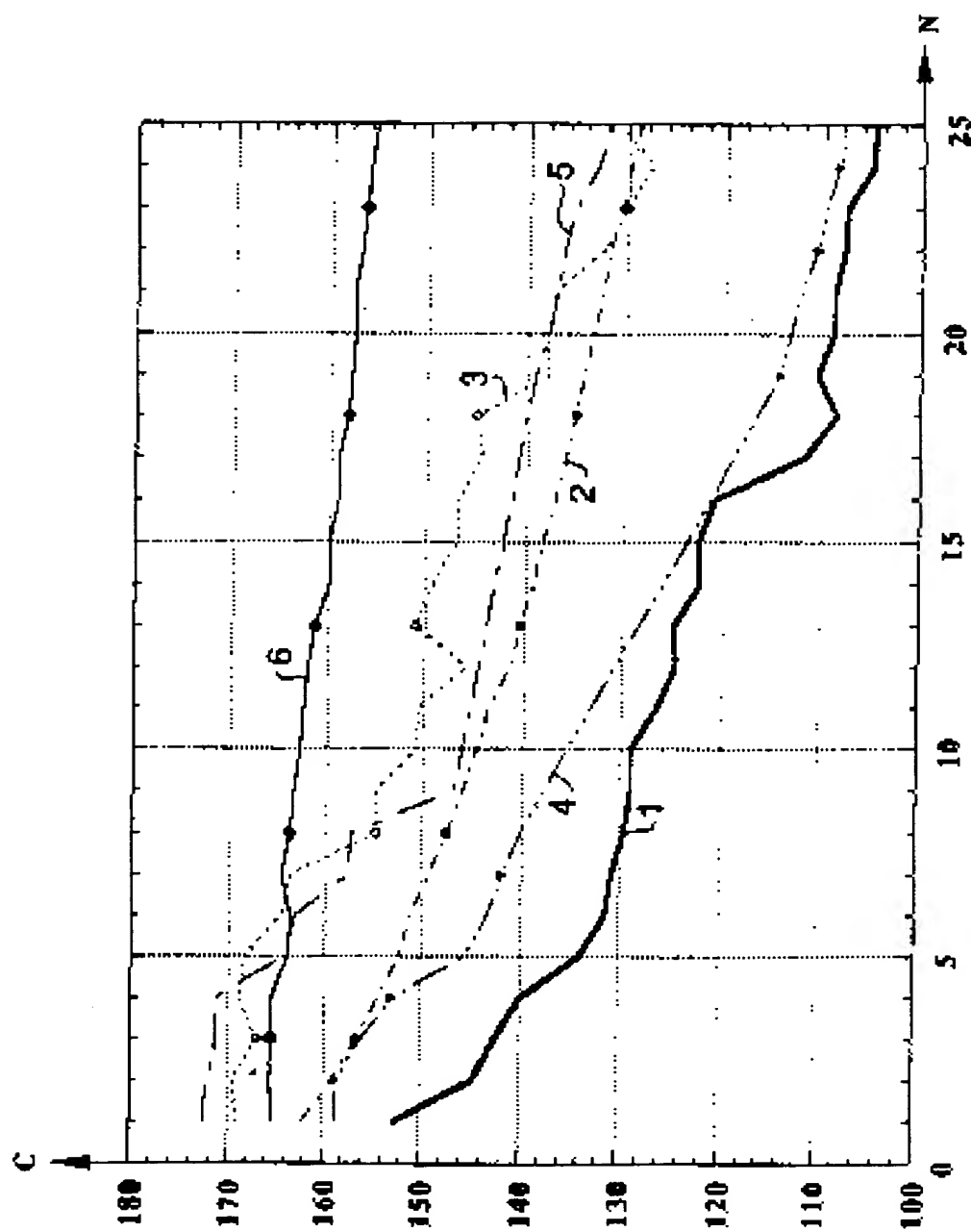


FIG. 1.

THIS PAGE BLANK (USPTO)